Conductivité

Description pratique de la manière de mesurer la conductivité

Environnement de laboratoire

Guide des mesures de conductivité

Théorie et pratique sur la conductivité



1. Introduction

La conductivité électrique se mesure en pratique depuis plus de 100 ans et demeure un paramètre d'analyse important, largement utilisé aujourd'hui. Sa fiabilité exceptionnelle, sa sensibilité élevée, sa rapidité et le coût relativement faible des équipements font de la mesure de conductivité un outil de contrôle qualité précieux et simple d'utilisation. La conductivité électrique est un paramètre de sommation non spécifique de toutes les espèces ioniques dissoutes (sels, acides, bases et substances organiques) dans une solution. Cela signifie que cette technique n'est pas en mesure de faire la différence entre différents types d'ions. La mesure est proportionnelle à l'effet combiné de tous les ions présents dans l'échantillon. Par conséquent, c'est un outil important pour le contrôle et la surveillance d'un large éventail de types d'eau différents (eau pure, eau potable, eau naturelle, eau traitée, etc.) et d'autres solvants. Elle sert également à déterminer les concentrations en produits chimiques conducteurs.

Ce guide fournit toutes les bases importantes nécessaires à une bonne compréhension des mesures de conductivité. En outre, tous les facteurs importants qui influencent les mesures et les sources d'erreurs possibles sont examinés. Cette brochure ne se limite pas aux aspects théoriques. Elle contient aussi une partie pratique conséquente, accompagnée de tutoriels étape par étape, et des directives pour réaliser un étalonnage et des mesures fiables, des descriptions d'applications spécifiques ainsi qu'une section répondant aux questions les plus fréquentes.

L'objectif principal de ce guide sur la conductivité est de diffuser des connaissances et favoriser la compréhension de cette technique d'analyse, afin d'accroître la fiabilité et la précision des résultats.

2. Théorie

2.1 Conductivité électrique : informations de base

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à transporter un courant électrique. Le terme conductivité peut également être employé dans d'autres contextes (par ex., la conductivité thermique). Par souci de simplicité, dans ce guide, le terme « conductivité » est toujours employé dans le sens de conductivité électrique.

Le transport de l'électricité à travers la matière nécessite toujours la présence de particules chargées. Les conducteurs peuvent être classés en deux grands groupes selon la nature de la particule chargée. Les conducteurs du premier groupe se composent d'un réseau d'atomes autour duquel orbitent des électrons. Les électrons dans ce « nuage d'électrons » peuvent se dissocier librement de leur atome et transporter l'électricité à travers ce réseau et ainsi également à travers le matériau. Les métaux, le graphite et quelques autres composés chimiques appartiennent à ce groupe.

Les conducteurs du second groupe sont dits conducteurs ioniques. Contrairement aux conducteurs du premier groupe, la circulation du courant n'est pas causée par des électrons se déplaçant librement, mais par des ions. Ainsi, le transfert de charge dans les électrolytes est toujours lié au transport de la matière. Les conducteurs du deuxième groupe se composent d'ions chargés électriquement et pouvant se déplacer, et sont appelés électrolytes. L'ionisation intervient par dissolution dans un solvant polaire (comme l'eau) ou par fusion.

2.2 Définition de la conductivité

Selon la loi d'Ohm (1), la tension (V) établie à travers une solution est proportionnelle au courant circulant (I) :

$$V = R \times I \qquad (1)$$

R = résistance (ohm, Ω)
V = tension (volt, V),
I = courant (ampère, A)

La résistance (R) est une constante de proportionnalité, qui peut être calculée d'après le courant circulant mesuré si une tension connue est appliquée :

$$R = \frac{V}{I} \qquad (2)$$

La conductance (G) est définie comme l'inverse de la résistance :

$$G = \frac{1}{R} \qquad (3)$$

G = conductance (Siemens, S)

Pour mesurer la résistance ou la conductance d'un échantillon, une cellule dite de mesure est nécessaire. La cellule de mesure est constituée d'au moins deux pôles de charge opposée. Le terme « électrode » s'emploie comme synonyme de pôle et les pôles forment ensemble une cellule de mesure. La cellule et le corps isolant qui maintient l'ensemble s'appellent le capteur.

La mesure dépend de la géométrie de la cellule, qui est décrite par la constante de cellule (K). C'est le rapport de la distance (l) et de la surface (A) des pôles :

$$K = \frac{l}{A} \qquad (4)$$

K = constante de cellule (cm^{-1})
l = distance entre les électrodes (cm)
A = surface effective de contact des électrodes avec l'électrolyte (cm^2)

La conductance peut être transformée en conductivité normalisée (κ), qui est indépendante de la configuration de la cellule de mesure. Cela s'obtient en multipliant la conductance par la constante de cellule :

$$\kappa = G \times \frac{l}{A} = G \times K \qquad (5)$$

κ = conductivité (S/cm)

2.3 Conductivité des solutions

Les solvants purs sont non conducteurs et ont donc une conductivité proche de zéro. Seuls les solides dissous formant des liaisons ioniques ou très polaires permettent à une solution de conduire l'électricité. L'effet des ions dissous est examiné à la section 2.3.1. L'eau absolument pure contient également des ions et conduit donc l'électricité. Cet effet causé par l'auto-ionisation de l'eau est décrit à la section 2.3.2.

2.3.1 Ions dissous

La dissolution des solides et la formation d'ions constituent la dissociation électrolytique. Il s'agit d'une condition sine qua non pour que le solvant puisse conduire l'électricité. Voici quelques exemples de dissociation électrolytique :

$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$

$HCl \rightarrow H^{+} + Cl^{-}$

$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^{-} + H^{+}$

Une distinction est faite entre électrolytes forts et faibles. Les électrolytes forts comme le chlorure de sodium se dissocient complètement pour former des ions sodium et chlorure. En revanche, les électrolytes faibles comme l'acide acétique ne se dissocient pas complètement. Cela signifie que la solution électrolytique contient des ions acétate (CH_3COO^{-}) et des protons (H^{+}), mais aussi de l'acide acétique sous forme non ionique (CH_3COOH).

La dissociation est fortement dépendante de la température et peut être quantifiée par le taux de dissociation ou la constante de dissociation. Seuls les éléments ioniques, dissociés sont pertinents pour la conductivité.

La contribution d'un ion à la conductivité dépend de sa concentration, sa charge et sa mobilité. La conductivité d'un échantillon peut être exprimée comme une fonction de la concentration des ions dissous et de leurs propriétés électrochimiques :

$$\kappa = \sum_i c_i Z_i \lambda_i \qquad (6)$$

c = concentration [mol/L]
Z = nombre de charge
λ = conductance équivalente [S*cm^2/mol]

La conductance équivalente est un attribut spécifique de chaque type d'ion. Elle dépend non seulement du type d'ion, mais aussi de la concentration et de la température.

Conductance équivalente λ (25 °C, dans H_2O, très grande dilution)			
Cations	**[S*cm^2/mol]**	**Anions**	**[S*cm^2/mol]**
H^+	349,8	OH^-	198,6
Li^+	38,7	Cl^-	76,4
Na^+	50,1	HCO_3^-	44,5
NH_4^+	73,4	½ CO_3^{2-}	69,3
½ Mg^{2+}	53,1	NO_3^-	71,5
½ Ca^{2+}	59,5	½ SO_4^{2-}	80,0

Tableau 1 : Conductance équivalente de différents types d'ion

La conductance équivalente augmente avec le nombre de charge et diminue avec la taille. Les valeurs attendues peuvent différer des valeurs mesurées, qui sont énumérées dans le tableau 1. Par exemple, le petit ion lithium est beaucoup moins conducteur que l'ion ammonium de plus grande taille. En effet, le facteur déterminant est la taille de l'ion solvaté et non celle de l'ion. Un ion plus petit, fortement chargé peut attirer davantage de molécules d'eau et créer une couche de solvatation plus importante qu'un ion plus grand et moins chargé. La conductance très élevée du proton (H^+) et de l'ion d'hydroxyle (OH^-) se distingue aussi. Le mécanisme de transport de ces deux ions ne repose pas sur la migration ionique. Les protons passent facilement de l'hydronium (H_3O^+) aux molécules H_2O environnantes ou des molécules H_2O à l'ion d'hydroxyde (OH^-). La charge est transportée principalement par l'échange électronique rapide et non par la migration plus lente des ions (voir la figure 1).

Figure 1 : Mécanisme de transport de charge des protons et des ions hydroxydes

Comme nous l'avons vu, la conductance équivalente n'est pas une valeur fixe. Plus la concentration augmente, plus la conductance équivalente diminue, en raison de l'interférence croissante des ions mobiles en sens contraire. Dans le cas des électrolytes faibles, la conductance équivalente diminue également en raison du taux de dissociation plus faible aux concentrations plus élevées.

La température influe sur la conductance équivalente d'une manière différente. Une température plus élevée augmente le mouvement des particules et diminue la viscosité du solvant. Cela conduit à une augmentation de la mobilité des ions et une conductivité plus élevée. Dans le cas des électrolytes faibles, une température plus élevée augmente le taux de dissociation et donc également la conductivité.

La conductivité d'une solution dépend de différents paramètres, qui interagissent de diverses manières. Les paramètres importants de la conductivité peuvent être résumés comme suit :

- Type d'électrolyte dissous (charge ionique, rayon ionique, mobilité ionique).
- Concentration de l'électrolyte dissous.
- Degré de dissociation de l'électrolyte.
- Solvant (viscosité, permittivité).
- Température.

2.3.2 Auto-ionisation de l'eau

Les éléments ioniques d'un solvant qui augmentent la conductivité d'une solution ne sont pas toujours des substances externes. Ils peuvent également être produits par le solvant lui-même. Un exemple est l'eau pure sans impuretés, qui a une conductivité de 0,055 µS/cm. La conductivité est causée par les ions hydronium (H_3O^+) et hydroxyde (OH^-) qui sont produits par auto-ionisation de l'eau. L'équilibre de cette réaction est fortement déplacé du côté de l'eau et seules deux molécules d'eau sur un milliard sont en configuration ionique. L'influence de l'auto-ionisation est assez faible, mais doit être prise en compte pour les mesures de l'eau pure.

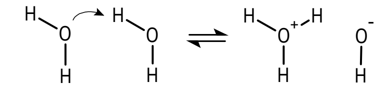


Figure 2 : Auto-ionisation de l'eau

2.4 Principe de mesure

Pour l'essentiel, une cellule de mesure de conductivité est constituée d'une paire d'électrodes, appelées pôles, à laquelle une tension est appliquée. Le conductimètre mesure le courant circulant et calcule la conductivité (voir la section 2.2). C'est une façon très simplifiée d'expliquer le principe de mesure. En réalité, certains aspects importants doivent être pris en compte.

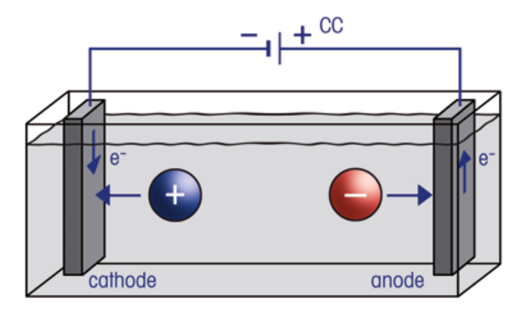


Figure 3 : Configuration schématique d'une cellule de mesure de conductivité

Lorsqu'un courant continu (CC) est appliqué aux électrodes, les ions chargés positivement (cations) migrent vers l'électrode chargée négativement (cathode). Parallèlement, les ions chargés négativement (anions) se déplacent en sens inverse vers l'électrode chargée positivement (anode) (voir la figure 3). Cela peut conduire à une accumulation d'ions à proximité de la surface de l'électrode et à des réactions chimiques. Cette électrolyse influe sur la composition de la solution et par conséquent aussi sur la conductivité. Pour éviter les réactions d'électrolyse indésirables, un courant alternatif (CA) est utilisé pour mesurer la conductivité. Avec le courant alternatif, les ions ne migrent pas dans un sens, ils oscillent autour de leurs positions au rythme de la fréquence appliquée (voir la figure 4).

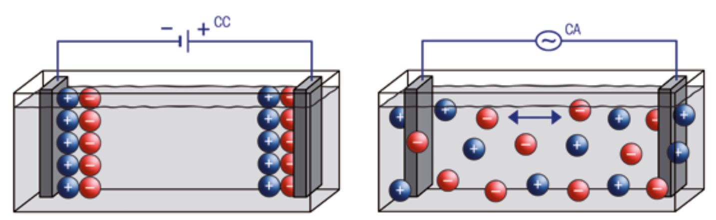


Figure 4 : Migration différente des ions lorsqu'un courant continu ou alternatif est appliqué à la cellule de mesure

Même en appliquant un courant alternatif, l'accumulation d'ions n'est pas complètement éliminée. L'ensemble des effets qui se produisent à la surface de contact entre l'électrode et la solution, lorsqu'un courant est appliqué, constitue la polarisation. La cause principale en est la formation d'une double couche qui influe sur la mobilité des ions. Cette couche a le même effet que la contamination de la surface de l'électrode et provoque une résistance supplémentaire.

Les effets de polarisation influent de façon défavorable sur la mesure des échantillons dont la concentration en électrolyte est moyenne ou élevée, et limitent la linéarité à l'extrémité supérieure de la droite (voir la figure 5). Les effets de polarisation peuvent être réduits ou évités par :

- Adaptation de la fréquence de mesure : Plus la fréquence de mesure est élevée, moins les ions ont de temps pour s'accumuler à une électrode et constituer une double couche. L'utilisation d'une fréquence de mesure élevée réduit l'influence des effets de polarisation.
- Optimisation de la surface de l'électrode : En augmentant la surface de l'électrode, on réduit la densité de courant et donc également les effets de polarisation (voir la section 2.5.3).
- Utilisation d'une sonde de mesure de conductivité à 4 pôles : Ce type de cellule de conductivité n'est pas influencée par les effets de polarisation (voir la section 2.5.2).

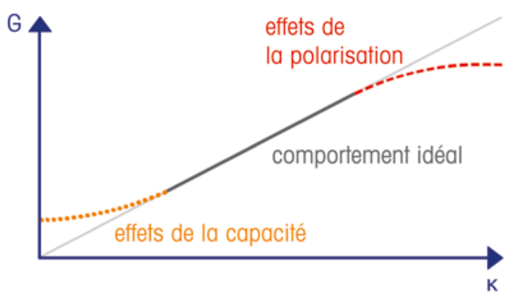


Figure 5 : Répercussions négatives de la polarisation et des effets de capacité sur la mesure de la conductivité

La linéarité à l'autre extrémité de la droite est limitée par les effets de capacité (voir la figure 5). Deux électrodes dans un milieu non conducteur se comportent comme un condensateur. Quand un courant continu est appliqué à ces électrodes, l'électricité ne peut pas être conduite. La résistance capacitive est infiniment grande et la conductance est égale à zéro. Cependant, lorsqu'un courant alternatif est appliqué aux électrodes, la résistance capacitive chute et la conductance augmente en conséquence. L'influence des effets de capacité peut être réduite ou annulée par :

- Adaptation de la fréquence de mesure : Plus la fréquence de mesure est basse, moins les effets de capacité sont importants.
- Utilisation d'une sonde de mesure de conductivité ayant une faible capacité : Plus la superficie (A) de l'électrode est faible et plus la distance (l) entre les électrodes est importante, plus la capacité est faible. Cependant, ce n'est pas vraiment une possibilité envisageable car pour réaliser des mesures dans un milieu à faible conductivité, des cellules ayant une constante de cellule faible (superficie d'électrode importante et petite distance entre les électrodes) sont nécessaires. Dans certains cas, la capacité du câble entre les électrodes et le circuit de mesure peut être plus importante et doit être réduite et/ou compensée par la conception de l'équipement.

La fréquence de mesure optimale dépend de la plage de mesure. Par conséquent, la fréquence doit être adaptée à la conductivité de l'échantillon. En général, une basse fréquence est utilisée pour mesurer une faible conductivité, où les effets de polarisation sont insignifiants. Une fréquence élevée s'emploie pour mesurer une conductivité élevée, ce qui permet de réduire les effets de polarisation. Les conductimètres de dernière génération permettent d'adapter automatiquement la fréquence de mesure. L'algorithme utilisé pour adapter la fréquence de mesure varie entre les fabricants de conductimètres.

2.5 Capteur de conductivité

Compte tenu de la diversité des applications, il n'est pas surprenant qu'une seule technologie de mesure ne puisse convenir à toutes les situations. Les trois technologies suivantes sont établies sur le marché :

- Cellule de conductivité à 2 pôles
- Cellule de conductivité à 4 pôles
- Cellule de mesure de conductivité inductive

Les cellules de mesure inductives servent surtout à réaliser des mesures de contrôle des processus en cours de fabrication dans les installations industrielles. Pour cette raison, seules des cellules de conductivité à 2 et à 4 pôles sont examinées dans les sections qui suivent.

2.5.1 Cellule de conductivité à 2 pôles

Les cellules de conductivité à 2 pôles classiques sont formées de deux plaques. Normalement, les plaques sont entourées par un tube extérieur qui les protège contre les dommages mécaniques et réduit les erreurs causées par les effets de champ (voir la figure 6). Il existe aussi d'autres modèles de cellule à 2 pôles. Un autre type de construction largement utilisée consiste en une broche entourée par la deuxième électrode (voir la figure 6). Ces capteurs sont fabriqués à partir de matériaux solides, comme l'acier inoxydable ou le titane et sont beaucoup moins sensibles aux dommages mécaniques.La configuration aisée de la cellule à 2 pôles permet de fabriquer des cellules de mesure miniaturisées. Ces microcapteurs permettent réaliser des mesures dans de petites quantités d'échantillon.

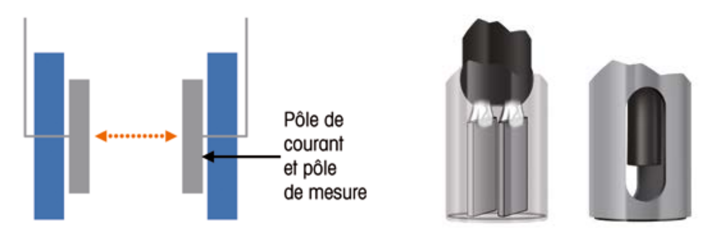


Figure 6 : Schéma d'une cellule de conductivité à 2 pôles

Le point fort de la cellule conductivité à 2 pôles est qu'elle permet de mesurer une faible conductivité avec une grande précision. Une plage de mesure type s'échelonne de 0.001 µS/cm à 1000 µS/cm. Les principales applications d'une cellule à 2 pôles sont la mesure de la conductivité de l'eau pure, de solutions aqueuses très diluées et de solutions non aqueuses.

2.5.2 Sonde de mesure de conductivité à 4 pôles

Ce modèle plus évolué de cellule de conductivité fonctionne avec une paire d'électrodes supplémentaires (voir la figure 7). Il existe différentes configurations de cellule à 4 pôles, mais le principe de fonctionnement est toujours le même :

- Les pôles extérieurs sont les pôles auxquels un courant alternatif est appliqué. Ils sont régis de la même manière que ceux de la sonde à 2 pôles. Les pôles de mesure intérieurs sont placés à l'intérieur du champ électrique des pôles de courant et mesurent la tension à l'aide d'un amplificateur à haute impédance.

Le courant circulant à travers les pôles extérieurs et la solution peut être mesuré avec précision par le circuit. Si la tension aux bornes des pôles intérieurs et le courant sont connus, il est possible de calculer la résistance et la conductance. Pour obtenir la valeur de conductivité, la conductance doit être multipliée par la constante de cellule des pôles intérieurs (voir la section 2.2).

L'avantage de la sonde à 4 pôles réside dans le fait qu'il y a très peu de courant circulant dans les pôles intérieurs où s'effectue la mesure. Ainsi, aucun effet de polarisation influençant la mesure ne se produit. La cellule de conductivité à 4 pôles est également moins sensible aux erreurs de mesure dues à l'encrassement.

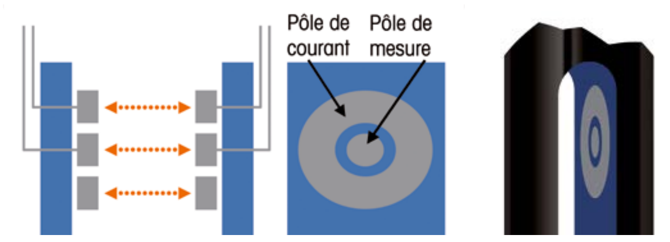


Figure 7 : Schéma d'une cellule de conductivité à 4 pôles

Le point fort de la cellule de conductivité à 4 pôles est sa large plage de mesure de la conductivité allant de 10 µS/cm à 1000 mS/cm, avec une excellente linéarité. Les principales applications de ce type de sonde ont les mesures de conductivité moyenne élargie que l'on rencontre dans l'eau de mer, les eaux usées, ou les acides ou bases dilués.

Cellule à 2 pôles	Cellule à 4 pôles
• Haute précision à faible conductivité. • La configuration aisée de la cellule permet de fabriquer une cellule miniaturisée permettant également de mesurer des échantillons en petites quantités.	• Comme les effets de polarisation n'influent pas sur la mesure des échantillons à haute conductivité, la cellule convient pour les mesures de haute conductivité. • Bonne linéarité sur une très large plage de mesure de conductivité (plusieurs décades). • Moins influencée par la contamination de surface.

Tableau 2 : Avantages des cellules à 2 pôles et à 4 pôles

2.5.3 Matériau

Différents matériaux sont utilisés pour fabriquer les cellules de conductivité. Le platine, le platine platiné, le graphite, l'acier inoxydable et le titane sont des matériaux admissibles pour les électrodes, tandis que l'époxy et le verre sont souvent utilisés pour le corps. Avec l'acier et le titane, il est également possible de produire les électrodes et le corps d'une seule pièce.

Caractéristiques importantes des matériaux utilisés :
- Résistance aux produits chimiques.
- Résistance mécanique.
- Résistance de polarisation.
- Effet de contamination par transfert.

Les réactions chimiques entre la matière du capteur (en particulier les électrodes) et l'échantillon sont très indésirables, car cela conduit à des erreurs de mesure et à une modification permanente de la cellule. La cellule peut aussi être détruite par des effets mécaniques. Les électrodes qui sont fabriquées à partir d'un matériau ayant une faible résistance mécanique comme le platine ou le graphite sont habituellement entourées par un matériau plus solide, qui rend l'électrode moins sensible aux détériorations mécaniques.

La texture de la surface de l'électrode influe sur la résistance de polarisation. Les surfaces poreuses ou rugueuses ont une faible résistance à l'interface et donc un effet de polarisation réduit. Les électrodes de platine sans revêtement ont une résistance très élevée, tandis que les électrodes en platine platiné ont la résistance la plus faible.

Les couches poreuses comme le platine platiné ou le graphite peuvent adsorber certains éléments de l'échantillon, d'où un effet de contamination par transfert et un temps de réponse plus long si des solutions de concentration différente sont mesurées. Ces effets sont contraires à la résistance de polarisation du matériau de l'électrode. Selon les besoins, il est possible de choisir un matériau d'électrode ayant une faible résistance de polarisation, un effet de contamination par transfert important et un temps de réponse plus long, ou un matériau d'électrode ayant une résistance de polarisation élevée, un faible effet de contamination par transfert et un temps de réponse court.

2.5.4 Choisir le bon capteur

Le bon choix du capteur de conductivité est un facteur déterminant pour obtenir des résultats précis et fiables. Comme indiqué précédemment, les différents types de construction et de matériaux utilisés conduisent à l'élaboration de capteurs ayant divers points forts et points faibles. Par conséquent, cela n'a aucun sens de parler de bons ou de mauvais capteurs. La bon capteur est celui qui répond le mieux aux besoins de l'application.

Une exigence de base est qu'aucune réaction chimique ne doit intervenir entre l'échantillon et la sonde. Pour les échantillons chimiquement réactifs, le verre et le platine constituent souvent le meilleur choix parce qu'ils offrent la meilleure résistance chimique parmi tous les matériaux couramment utilisés dans les cellules. Pour les applications de terrain et aussi de nombreuses applications de laboratoire, la stabilité mécanique de l'électrode est un facteur plus important. Un capteur de conductivité avec un corps en époxy et des électrodes de graphite est souvent utilisé, car cette configuration a fait la preuve de son extrême durabilité et offre également une bonne résistance aux produits chimiques. Pour les solutions aqueuses et les solvants organiques faiblement réactifs, l'utilisation de cellules en acier ou en titane est souvent une bonne alternative.

Le point suivant à prendre en compte pour choisir un capteur optimal est la constante de cellule et le type de construction. Une bonne constante de cellule va de pair avec la conductivité de l'échantillon. Plus la conductivité prévue de l'échantillon est petite, plus la constante de cellule du capteur doit être petite. La figure 8 présente un ensemble d'échantillons et les plages de constante de cellule recommandées pour la mesure. Pour faire son choix entre une cellule à 2 pôles et une cellule à 4 pôles, la règle générale suivante peut être employée : Pour les mesures de faible conductivité, utilisez une cellule à 2 pôles. Pour les mesures de conductivité moyenne ou élevée, privilégiez une cellule à 4 pôles, en particulier pour les mesures sur une large plage de valeurs de conductivité.

Parfois, les normes contiennent des exigences concernant les sondes de conductivité. Si une mesure de conductivité est effectuée conformément à une certaine norme, le capteur choisi doit remplir complètement tous les critères décrits.

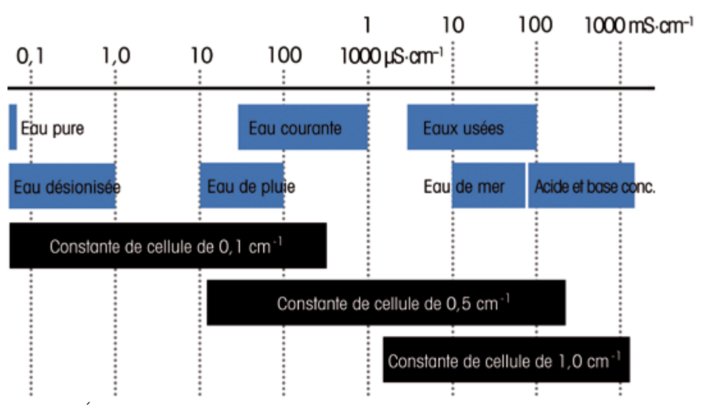


Figure 8 : Échantillons et constantes de cellule recommandées

En outre, il existe des capteurs spécifiques ayant une très faible constante de cellule pour effectuer des mesures de haute précision ou étant dotés d'un corps de petit diamètre permettant de mesurer la conductivité dans des récipients d'échantillons de petite taille. Le tableau 3 donne une vue d'ensemble de la gamme de capteurs de

conductivité de laboratoire METTLER TOLEDO. Pour plus d'informations, rendez-vous sur le site :
www.electrodes.net

		Configuration	Constante de cellule	Plage de mesure	Nom du capteur
Généraliste		4 pôles de platine Corps en verre	0,80 cm^{-1}	0,01-500 mS/cm	InLab® 710
		4 pôles de graphite Corps en époxy	0,57 cm^{-1}	0,01-1000 mS/cm	InLab® 731 InLab® 738
Spécialisée	Eau pure et haute précision	2 pôles en titane Corps en titane	0,01 cm^{-1}	0,0001-1000 µS/cm	InLab® Trace
		2 pôles d'acier Corps en acier	0,105 cm^{-1}	0,001-500 µS/cm	InLab® 741 InLab® 742
		2 pôles de platine Tige en verre	0,06 cm^{-1}	0,1-500 µS/cm	InLab® 720
	Micro	2 pôles de platine Corps en verre	1,0 cm^{-1}	0,01-100 mS/cm	InLab® 751-4mm
		2 pôles de platine Corps en verre	1,0 cm^{-1}	0,01-112 mS/cm	InLab® 752-6mm
	Bio-éthanol	2 pôles de platine Corps en verre	0,1 cm^{-1}	0,1-500 µS/cm	InLab® 725

Tableau 3 : Gamme des capteurs de conductivité METTLER TOLEDO

2.6 Effets de la température

Les mesures de conductivité sont fortement dépendantes de la température. Au fur et à mesure que la température d'un échantillon augmente, la viscosité de l'échantillon diminue, d'où un accroissement de la mobilité des ions. Par conséquent, la conductivité observée de l'échantillon augmente aussi, même si la concentration d'ions reste constante (voir la section 2.3.1). La température doit être indiquée pour chaque résultat de conductivité, sinon la mesure est sans valeur. Par exemple, la conductivité du chlorure de potassium 0,01 M à 20 °C est de 1278 µS/cm, mais à 25 °C, elle est de 1413 µS/cm. Cela signifie que l'on ne peut pas comparer des mesures effectuées sur un même échantillon à des températures différentes. Pour cette raison, les mesures se réfèrent à une température de référence, ce qui rend les résultats comparables. La température de référence est généralement de 25 °C, parfois de 20 °C.

Toutes les corrections de température ne sont pas identiques

La correction de température pour les mesures de conductivité ne doit pas être confondue avec la compensation de température dans les mesures de pH. Lors d'une mesure de la conductivité, la valeur de conductivité affichée est la conductivité calculée à la température de référence souhaitée. Ainsi, l'effet de la température de l'échantillon est corrigé. Dans une mesure de pH, le pH à la température réelle (par ex., 27 °C) est affiché. Ici, la compensation de température consiste à adapter la pente de l'électrode de pH à la température réelle mesurée. Dans ce cas, l'effet de température de l'électrode est corrigé.

Il serait inefficace d'ajuster la température de tous les échantillons à la température de référence au moyen d'un coûteux système de contrôle de température. Par conséquent, dans la pratique, le conductimètre mesure la conductivité à la température réelle (par ex., 27 °C) et convertit la valeur mesurée à la température de référence souhaitée en utilisant des algorithmes de correction de température choisis par l'utilisateur.

Comme la mesure de la conductivité et la mesure de la température sont liées, tous les capteurs de conductivité METTLER TOLEDO intègrent un capteur de température.

Comme la température joue un rôle clé dans la détermination de la conductivité mesurée, il est important de connaître la dépendance à la température (= variation de la conductivité par °C) de l'échantillon mesuré. La dépendance à la température de chaque échantillon est différente et peut varier fortement, à des températures et des concentrations d'ions différentes.

Pour simplifier la relation complexe entre la conductivité, la température et la concentration en ions, différentes méthodes de correction de température ont été élaborées pour répondre aux besoins des utilisateurs :

- Linéaire
- Non linéaire
- Eau pure
- Néant

Selon l'échantillon dont on mesure la conductivité, l'une des méthodes précitées est retenue. Pour les solutions moyennement à fortement conductrices, un mode de correction de température linéaire est employé. La correction non linéaire est recommandée pour l'eau naturelle, qui a une dépendance à la température plus élevée. Pour l'eau pure, dont la dépendance à la température est la plus élevée, METTLER TOLEDO a spécialement développé un algorithme unique et très précis, qui repose sur l'expérience et les connaissances approfondies de THORNTON, une entreprise leader dans l'analyse de l'eau ultra pure. Ces méthodes de correction de température sont décrites dans les sections qui suivent.

2.6.1 Correction de température linéaire

Pour corriger la température de solutions à conductivité moyenne ou haute, l'équation linéaire suivante est souvent utilisée :

$$\kappa_{Tref} = \frac{\kappa_T}{1 + \frac{\alpha}{100\%} \times (T - T_{ref})} \qquad (7)$$

Elle fait intervenir le coefficient de température α, qui exprime la variation de conductivité en %/°C. Les valeurs de α sont indiquées dans la littérature ou sont déterminées expérimentalement. Pour réaliser une détermination empirique, deux mesures de conductivité sont effectuées : une première à la température de référence, une seconde à la température de l'échantillon. Puis, l'équation suivante est utilisée pour calculer la valeur de α (8) :

$$\alpha = \frac{(\kappa_{T2} - \kappa_{T1}) \times 100\%}{(T_2 - T_1) \times \kappa_{T1}} \qquad (8)$$

Exemple : Détermination du coefficient de température α
La conductivité de l'échantillon est mesurée sans compensation de température ($\alpha = 0$) à deux températures différentes, T1 : température de référence choisie, T2 : température réelle de l'échantillon. Une solution de KCl 0,01 M est utilisée comme exemple. Lors des mesures, les valeurs de conductivité suivantes sont obtenues :
Mesure 1 : 1413 µS/cm à 25 °C
Mesure 2 : 1698 µS/cm à 35 °C

$$\alpha = \frac{(1698\ \mu S/cm - 1413\ \mu S/cm) \times 100\%}{(35\ °C - 25\ °C) \times 1413\ \mu S/cm} = \underline{\underline{2.017\ \%/°C}}$$

Ces valeurs sont ensuite entrées dans l'équation (8) pour calculer le coefficient de température.

Exemple : Correction de température linéaire
La solution de KCl de l'exemple précédent est à nouveau mesurée et le résultat suivant est obtenu :
Mesure 3 : 1996 µS/cm à 45 °C

Cette valeur est corrigée en fonction de la température de référence (25 °C) à l'aide de l'équation (7) et la valeur de α calculée :

$$\kappa_{Tref} = \frac{1996\ \mu S/cm}{1 \times \frac{2.017\ \%/°C}{100\%} \times (45°C - 25°C)} = \underline{\underline{1422\ \mu S/cm}}$$

La valeur corrigée de 1422 µS/cm est légèrement différente de la vraie valeur de 1413 µS/cm. Cette erreur est due au fait que la valeur de α d'un électrolyte n'est pas constante. Elle dépend de la concentration d'un électrolyte et de la température.

	α [%/C]		
Temp [°C]	**0,001 mol/L KCl**	**0,01 mol/L KCl**	**0,1 mol/L KCl**
0	1,81	1,81	1,78
15	1,92	1,91	1,88
35	2,04	2,02	2,03
45	2,08	2,06	2,02
100	2,27	2,22	2,14

Tableau 4 : Évolution de la valeur de α des solutions de KCl en fonction de la concentration et de la température pour une $T_{réf}$ de 25 °C.

Comme le montre le tableau 4, la valeur de α varie à différentes températures. Par conséquent, la valeur de α doit être déterminée dans une plage de température similaire à celle de la température de l'échantillon. Pour les mesures sur une large plage de température, l'approche classique consiste à utiliser un coefficient moyen. Une possibilité pour déterminer la valeur moyenne de α est d'utiliser la méthode des moindres carrés pour adapter la relation linéaire aux données.

Les coefficients de température types de différents échantillons sont donnés dans le tableau 5.

Échantillon	**Coefficient de température α (%/°C)**
Acides	1,0 à 1,6
Bases	1,8 à 2,2
Sels	2,2 à 3,0
Eau potable	2,0
Eau pure	2,3 à 7,4

Tableau 5 : Coefficients de température types de divers groupes de substances

2.6.2 Correction non linéaire

Pour les échantillons aqueux, les fonctions non linéaires conviennent mieux à la correction de température que le mode de correction de température linéaire. La plus importante est une fonction non linéaire utilisée pour les eaux naturelles comme l'eau souterraine, l'eau de surface, l'eau potable et les eaux usées.

Le mode de correction décrit est défini par la norme ISO/DIN 7888. La conductivité mesurée à la température de l'échantillon (κ_T) est corrigée à 25 °C pour obtenir le coefficient $\kappa_{\text{à 25 °C}}$ en utilisant l'équation suivante :

$$\kappa_{25°C} = f_{25}(T) \times \kappa_T \qquad (9)$$

$f_{25}(T)$ est le facteur de correction de température utilisé pour adapter les valeurs de conductivité des eaux naturelles mesurées à la température de l'échantillon (T) à la température de référence (25 °C). Le mode de correction non linéaire est utilisable dans une plage de température allant de 0 °C à 35,9 °C. Tous les facteurs de correction utilisés sont mémorisés dans les conductimètres METTLER TOLEDO et énumérés à l'annexe 6.1. Pour obtenir les résultats à une température de référence de 20 °C, la valeur corrigée doit être divisée par un facteur de 1,116 :

$$\kappa_{20°C} = \frac{\kappa_{25°C}}{1.116} \qquad (10)$$

2.6.3 Eau Pure

Comme le montre le tableau 5, le coefficient de température α de l'eau pure varie fortement. La principale raison en est que l'auto-ionisation des molécules d'eau dépend davantage de la température que la conductivité qui est causée par d'autres ions. Comme dans les échantillons d'eau pure, il n'existe presque pas d'ions contaminants, la valeur de α est principalement influencée par l'auto-ionisation de l'eau. Dans d'autres échantillons, la concentration des ions contaminants est plusieurs fois supérieure à la concentration des ions produits par l'auto-ionisation de l'eau. De ce fait, la forte dépendance à la température est supprimée et la valeur de α est plus linéaire.

Une correction de température exacte constitue un véritable défi dans l'eau pure. On peut supposer que la conductivité est la somme de celle de l'eau (auto-ionisation) et de la conductivité provoquée par les impuretés ioniques. La figure 9 illustre schématiquement le mode de compensation de la température de l'eau pure. Le point 1 est la conductivité mesurée à 80 °C d'un échantillon ayant une concentration de chlorure de sodium de 100 µg/L. Le conductimètre retranche de cette valeur la conductivité intrinsèque de l'eau, qui est bien connue, pour obtenir la conductivité due au chlorure de sodium (point 2). À l'étape suivante, le conductimètre convertit la conductivité du chlorure de sodium à 80 °C en la conductivité du chlorure de sodium à 25 °C (point 3).

Pour finir, le conductimètre ajoute la conductivité de l'eau à 25 °C et la conductivité du chlorure de sodium à 25 °C pour obtenir la conductivité corrigée de l'échantillon (point 4).

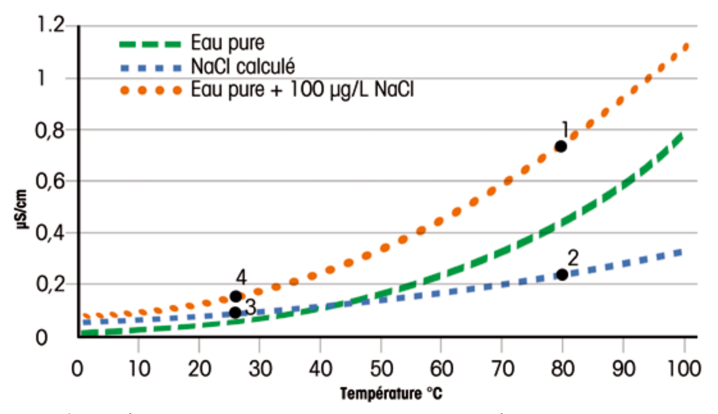


Figure 9 : Représentation du mode de compensation de la température de l'eau pure contenant un contaminant de chlorure de sodium à 100 µg/L.

Comme il n'y a qu'une seule espèce d'impureté dans l'exemple, la correction illustrée semble assez facile. En réalité, la situation est beaucoup plus complexe, car il existe de nombreuses impuretés à des concentrations différentes et chacune a son propre comportement en fonction de la température. Pour une correction précise de la température de l'eau pure, METTLER TOLEDO a mis en place un mode de correction de température exclusif dans ses conductimètres haut de gamme, qui repose sur un algorithme élaboré par THORNTON, une entreprise leader dans l'analyse de l'eau pure avec de nombreuses années d'expérience reconnue à son actif. Ce mode dit « eau pure » compense les valeurs de conductivité dans l'intervalle de 0,005 à 5,00 µS/cm et une plage de température allant de 0 à 50 °C à la température de référence de 25 °C. Lorsque la mesure de la conductivité est supérieure à 5,00 µS/cm en mode « eau pure », l'algorithme se confond avec un mode de compensation linéaire où α = 2,00 %/°C.

2.6.4 Néant

Chaque résultat de température corrigée est grevé d'erreurs possibles résultant de la correction de température. Plus le mode de correction de température est performant, plus l'erreur sera faible. La seule façon d'éliminer ces erreurs est de n'utiliser aucun mode de correction de la température. Au lieu de cela, il faut ajuster la température de l'échantillon à la température de référence requise, ce qui nécessite un équipement et du temps supplémentaires.

Certaines normes, comme USP <645>, interdisent l'utilisation de méthodes de correction de température et imposent des mesures de conductivité non corrigées à la place. Pour les mesures réalisées suivant ces normes, le mode de correction de température doit être désactivé. Dans le cas des conductimètres qui offrent uniquement un mode de correction de température linéaire, il n'est souvent pas possible de désactiver cette fonctionnalité. Cependant, en utilisant une valeur de α de 0 %/°C, le mode de température linéaire se comporte comme s'il était désactivé.

Le tableau 6 donne une vue d'ensemble des conductimètres de laboratoire METTLER TOLEDO et des modes de correction de température possibles pour chacun.

	Néant	**Linéaire**	**Non linéaire**	**Eau pure**
SevenExcellence S700, S470 etc. **SevenCompact** S230	✓	✓	✓	✓
SevenGo Duo pro SG78 **SevenGo pro** SG7	✓	✓	✓	
FiveEasy FE30, FEP30 **FiveGo** FG3	✓	✓		

Tableau 6 : Conductimètres de laboratoire METTLER TOLEDO et modes de correction de température pris en charge.

2.7 Interférences avec la mesure de la conductivité

Plusieurs facteurs peuvent avoir une incidence sur les mesures de conductivité. Les quatre plus importants sont examinés dans ce chapitre.

2.7.1 Dissolution de substances gazeuses

En plus des substances solides et liquides, des substances gazeuses peuvent également être dissoutes dans l'échantillon et former des espèces ioniques qui influent sur la mesure de la conductivité.
Le dioxyde de carbone (CO_2) est le seul gaz dans l'air ambiant courant qui peut avoir une influence significative sur la mesure de la conductivité. Dans l'eau, le dioxyde de carbone dissous forme de l'acide carbonique (H_2CO_3) qui se dissocie dans une première étape en hydrogénocarbonate (HCO_3^{2-}) et dans une deuxième étape en carbonate (CO_3^{2-}) (figure 10). L'équilibre de la réaction du dioxyde de carbone est fortement du côté du CO_2 et seulement 0,2 % environ des molécules réagissent pour former de l'acide carbonique. Dans des conditions standard, l'impact du dioxyde de carbone peut augmenter la mesure de la conductivité d'environ 1 µS/cm au total.

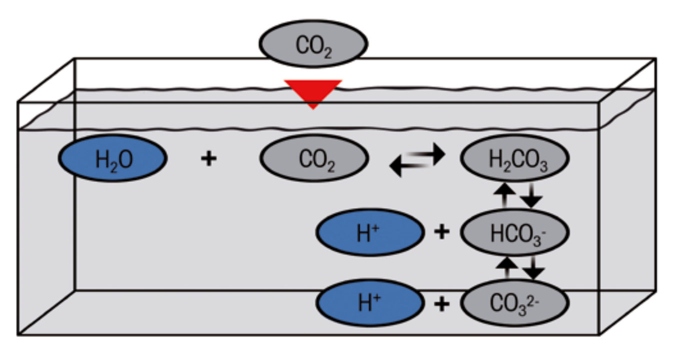


Figure 10 : Dissociation du dioxyde de carbone dans l'eau

Dans les mesures de faible conductivité (< 10 µS/cm), le dioxyde de carbone peut grandement influer sur le résultat. Pour garantir des résultats fiables, il est important d'empêcher l'échantillon d'entrer en contact avec l'air. Cela peut être réalisé en utilisant une cellule à circulation ou des gaz inertes chimiquement, comme l'azote ou l'hélium, pour recouvrir la surface de l'échantillon (voir la section 3.4).

2.7.2 Bulles d'air

Même une petite bulle d'air qui adhère à la surface de l'électrode augmente la résistance de l'échantillon à l'intérieur de la cellule et abaisse la mesure de conductivité. Des signaux instables peuvent être une indication de la présence de bulles d'air à l'intérieur de la cellule de mesure. Avant chaque mesure (et aussi chaque étalonnage et vérification), il convient de s'assurer qu'il n'y a pas de bulles d'air à l'intérieur de la cellule. Éliminez les bulles en tapotant sur le capteur, ou remontez et redescendez alternativement le capteur pour les chasser.

L'air dissous dans l'eau froide devient moins soluble quand la température augmente. Cela peut produire des bulles dans une cellule de mesure et causer les problèmes indiqués ci-dessus.

2.7.3 Formation d'une couche à la surface de l'électrode

Des solides non dissous ou précipitant lentement dans l'échantillon peuvent former une couche sur les électrodes de la cellule de conductivité. Cette couche peut fausser la réponse de la cellule et entraîner des mesures erronées. Un exemple bien connu est le bio-encrassement de la cellule. Un nettoyage approprié évite ce genre de problème (voir la section 3.5).

2.7.4 Erreurs liées à la géométrie : effets de champ

La partie active de la mesure de conductivité au sein de l'électrolyte, à l'intérieur et autour de la cellule est décrite par des lignes de champ. Toute interférence avec ces lignes de champ influence la mesure de la conductivité. Une première source d'interférences est la paroi ou le fond du récipient à échantillon si l'électrode est placée trop près d'eux. La mise en place idéale de l'électrode est au centre et 25 mm au-dessus du fond du contenant. Certaines sondes de mesure de conductivité sont conçues pour réduire cet effet négatif. Si le champ entier est contenu au sein de la cellule de mesure, alors il ne peut y avoir aucune interférence avec les lignes de champ et donc aucune erreur de cette nature.

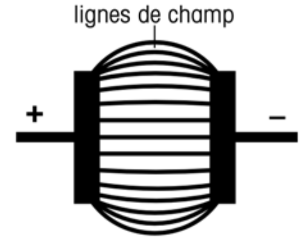


Figure 11 : Lignes de champ d'une cellule à 2 pôles

3 Code de bonnes pratiques

Les mesures de conductivité concernent un large éventail d'applications différentes. La deuxième partie de ce guide se propose d'enrichir votre savoir-faire en matière d'applications. Tout d'abord, un mode opératoire général sera décrit pour l'étalonnage, la vérification et les mesures de conductivité, y compris le cas particulier des mesures de faible conductivité. La maintenance et la conservation des électrodes de conductivité seront également examinées. Dans les chapitres suivants, les applications les plus importantes seront décrites en détail.

Tous les conductimètres METTLER TOLEDO offrent d'autres modes de mesure en plus des mesures de conductivité. Le tableau 7 donne une vue d'ensemble des modes pris en charge par un conductimètre. Les mesures de TDS, salinité, cendres conductimétriques et bioéthanol sont décrites en détail à la section 3.6.

	Conductivité (µS/cm, mS/cm)	**TDS** (mg/L, g/L)	**Salinité** (psu)	**Résistivité** (MΩ·cm)	**Cendres conductimétriques** (%)	**Bioéthanol** (µS/m, mS/m)
SevenExcellence SevenCompact	✓	✓	✓	✓	✓	✓
SevenGo Duo pro SevenGo pro	✓	✓	✓	✓		
FiveEasy FiveGo	✓	✓	✓			

Tableau 7 : Conductimètres de laboratoire METTLER TOLEDO et modes de correction de température pris en charge.

3.1 Étalonnage et vérification

Pour pouvoir effectuer une mesure de conductivité, il faut connaître la constante de la cellule ou la déterminer. Ce facteur est nécessaire pour convertir la conductance mesurée en conductivité (voir la section 2.2). Chaque cellule de conductivité possède sa propre constante de cellule. METTLER TOLEDO utilise deux types de constante de cellule : Constantes de cellule nominales et certifiées. La constante de cellule nominale vous aide à choisir la bonne électrode. En raison du processus de production, les constantes de cellule ont une tolérance élevée et la constante de cellule nominale a une précision de ± 20 % seulement. Avant d'effectuer une mesure, la valeur exacte de la constante de la cellule doit être déterminée par une opération appelée étalonnage. La mesure d'un étalon de conductivité connue est une méthode fiable pour déterminer la constante de la cellule d'une électrode (voir l'équation 5).

Les constantes de cellule certifiées sont déterminées à l'issue de la fabrication, directement en usine. Avec une incertitude maximale de ± 2 %, elles sont suffisamment précises et peuvent être utilisées pour la mesure. La valeur exacte de la constante de la cellule est indiquée dans le certificat de qualité et imprimée sur le câble de l'électrode. Pour les capteurs à technologie ISM, la constante de cellule est également mémorisée dans la puce de l'électrode.

Les électrodes de conductivité InLab 73x, InLab 710 et InLab 720 de METTLER TOLEDO sont livrées avec une constante de cellule nominale seulement. Pour ces électrodes, il faut déterminer la constante de cellule par étalonnage avant d'effectuer une mesure de la conductivité. Les électrodes de conductivité InLab 74x et InLab Trace sont livrées avec une constante de cellule certifiée, déterminée par étalonnage après la fabrication, en assurant une conformité aux normes ASTM et NIST.

La constante de cellule peut évoluer avec le temps. La contamination et les dépôts, ou une modification physique ou chimique de la cellule de mesure influent sur la constante de la cellule. Il est conseillé d'effectuer une vérification pour contrôler si la constante de la cellule est toujours valable avant d'effectuer une mesure de la conductivité. À cette fin, on mesure la conductivité d'une solution étalon. La mesure doit être dans les limites prédéfinies (par ex., ± 2 % de la solution étalon).

En résumé, les capteurs livrés avec une constante de cellule nominale doivent être étalonnés avant la première utilisation. Pour les capteurs dont la constante de cellule est connue, une vérification est suffisante. Si la valeur mesurée lors de la vérification est en dehors des limites, le capteur doit être étalonné à nouveau.

Étalons de conductivité

Les solutions étalons de conductivité offrent un moyen facile d'étalonner ou vérifier la constante de cellule. Notez que les solutions étalons de conductivité sont plus sensibles à la contamination et à la dilution que les solutions tampons pH. Le pouvoir tampon des étalons pH tend à conférer une résistance aux variations du pH et les rend beaucoup plus tolérants à une manipulation sans précaution. Par contre, les étalons de conductivité sont touchés directement par la dilution, la contamination ou l'influence du CO_2 lorsqu'ils sont au contact de l'air ; leur valeur varie facilement, en particulier pour les étalons de conductivité plus faible. Des conseils utiles à la manipulation des solutions étalons sont donnés à la section 3.2.
En outre, une légère variation de température peut avoir des répercussions importantes sur la précision. Lors de l'étalonnage ou de la vérification d'une sonde de conductivité, un soin particulier doit être apporté pour établir des conditions de mesure précises.

L'étalonnage ou la vérification doivent être réalisés dans les mêmes conditions que la mesure de conductivité (par ex., avec ou sans agitation, avec une cellule à circulation), avec un étalon de conductivité dans une plage de concentration semblable. Il est recommandé de procéder comme suit :

Préparation

1. Sélectionnez la cellule de conductivité adaptée (voir la section 2.5.4).
2. Connectez le capteur au conductimètre.

Procédé d'étalonnage/vérification

IMPORTANT :

Utilisez toujours des solutions étalons fraîchement préparées.

1. Rincez soigneusement le capteur et le récipient qui contiendra la solution étalon à plusieurs reprises à l'eau désionisée afin d'éliminer toute contamination, puis secouez pour éliminer les gouttelettes résiduelles.
2. Rincez le capteur et le récipient avec une petite quantité de la solution étalon et jetez-la.
3. Remplissez le récipient avec la solution étalon fraîchement préparée.
4. Immergez le capteur dans la solution étalon. La cellule de mesure et les orifices d'aération présents sur le côté de certaines électrodes doivent être complètement recouverts.
5. Éliminez toutes les bulles d'air en tapotant sur l'électrode ou en l'agitant.
6. **Étalonnage :** Effectuez un étalonnage de l'électrode en suivant les instructions données dans le manuel d'utilisation. Le conductimètre calcule automatiquement la nouvelle constante de la cellule.
   Vérification : Il y a deux façons de procéder à la vérification. L'une est de ne pas utiliser de mode de correction de la température et de comparer la mesure avec la valeur de la solution étalon à la température mesurée, qui est inscrite sur le flacon ou le certificat de qualité de la solution étalon. L'autre façon consiste à utiliser un mode de température linéaire. L'annexe 6.2 répertorie les valeurs de α requises pour les solutions étalons. La mesure peut être directement comparée à la valeur de la solution étalon certifiée.

   L'agitation peut faciliter l'obtention plus rapide du résultat, mais ne doit pas produire de bulles.

7. Éliminez toutes les solutions étalons usagées. Ne reversez jamais un étalon dans son flacon d'origine.

3.2 Conseils d'utilisation des solutions étalons

METTLER TOLEDO s'engage à fournir une gamme complète de solutions étalons et garantit la qualité des flacons non ouverts pendant deux ans à compter de la date de fabrication. La date d'expiration est indiquée sur l'étiquette du produit après « Lot, Exp. » : ou « Conservation jusqu'à : ».

La période de garantie couvre jusqu'à la dernière journée du mois indiqué. La qualité de la solution étalon n'est en aucune circonstance garantie au-delà de la date d'expiration. Pour obtenir un certificat de test détaillé, rendez-vous sur le site **www.mt.com/buffer** et saisissez le numéro de lot indiqué sur le flacon.

En raison des circonstances imprévisibles hors de notre contrôle, la seule garantie offerte est la qualité de la solution étalon dans un flacon laissé fermé et plein dans un délai de deux ans à compter de sa date de fabrication. Les conseils suivants sont des directives pour optimiser l'utilité d'une solution étalon en cours d'utilisation dans le laboratoire. Ces conseils simples vous permettront d'obtenir des mesures précises et exactes avec la solution étalon.

Les conditions préalables sont une cellule, un câble et un conductimètre bien entretenus.

- N'utilisez jamais de solutions étalons au-delà de leur date d'expiration ou en cas de contamination présumée.
- Remplacez le flacon de solution étalon par un flacon neuf dès que la date d'expiration est atteinte.
- La date de la première ouverture doit être inscrite sur le flacon de solution étalon.
- Ne diluez ou ne mélangez jamais une solution étalon avec une solution étalon provenant d'un autre fabricant.
- La solution étalon prélevée doit être utilisée rapidement et ne doit jamais être reversée dans le flacon d'origine.
- Conservez les flacons d'étalons bouchés afin qu'aucun contaminant ne puisse entrer dans la solution.
- Les solutions étalons doivent être conservées à température d'utilisation habituelle et protégés de l'exposition directe au rayonnement solaire.

3.3 Mesure

Pour pouvoir effectuer une mesure de conductivité, il faut connaître la constante de cellule (voir la section 3.1). Si un étalonnage a été effectué avant la mesure, la valeur de la constante de cellule est déjà mémorisée dans le conductimètre. Les électrodes à technologie ISM mémorisent la constante de la cellule directement dans la puce de l'électrode. La constante de cellule est transférée immédiatement au conductimètre, dès la connexion du capteur ISM. Si le capteur utilisé n'embarque pas la

technologie ISM, il faut saisir manuellement la constante de cellule dans le conductimètre.

Procédé de mesure

1. Rincez soigneusement le capteur et le récipient qui contiendra la solution d'échantillon à plusieurs reprises à l'eau désionisée afin d'éliminer toute contamination, puis secouez pour éliminer les gouttelettes résiduelles.
2. Rincez le capteur et le récipient avec l'échantillon deux ou trois fois et jetez l'échantillon utilisé.
3. Remplissez le récipient avec la solution d'échantillon fraîchement préparée.
4. Immergez le capteur dans l'échantillon. La cellule de mesure et les orifices d'aération présents sur le côté de certaines électrodes doivent être complètement recouverts.
5. Éliminez toutes les bulles d'air de cette région en tapotant sur l'électrode ou en l'agitant.
6. Effectuez une mesure de la conductivité en suivant les instructions données dans le manuel d'utilisation. L'agitation peut faciliter l'obtention plus rapide du résultat, mais ne doit pas produire de bulles. Si un mode de compensation de température est activé, la mesure de conductivité sera directement corrigée à la température de référence préréglée.

3.4 Mesures de faible conductivité

Les mesures d'échantillons ayant une conductivité inférieure à 10 µS/cm nécessitent un procédé spécial. Comme indiqué à la section 2.7.1, le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère influe grandement sur les mesures de faible conductivité. Pour obtenir des résultats de conductivité fiables en deçà de 10 µS/cm, les deux approches suivantes sont recommandées :

Gaz inerte :

L'échantillon est protégé par une couche de gaz inerte d'azote ou d'hélium pour empêcher sa contamination par l'atmosphère. Cela permet l'utilisation de cellules à immersion normales pour mesurer des échantillons dont la conductivité s'échelonne de 1 à 10 µS/cm.

Cellule à circulation :

Un système fermé comme une cellule à circulation permet d'exclure totalement l'influence du dioxyde de carbone. Il s'agit de la meilleure

pratique pour mesurer des échantillons dont la conductivité est inférieure à 10 µS/cm. Cependant, il est également possible de mesurer de cette manière des échantillons ayant une conductivité plus élevée. Pour les échantillons non pressurisés, des cellules à circulation peuvent être combinées à une pompe péristaltique ou à membrane, étant donné que ce sont des systèmes complètement fermés. Avec d'autres types de pompe, l'échantillon ou l'étalon entre en contact avec la pompe, ce qui peut aboutir à une contamination et des mesures erronées. Pour l'échantillon et les étalons, le débit ne doit pas introduire de bulles d'air.

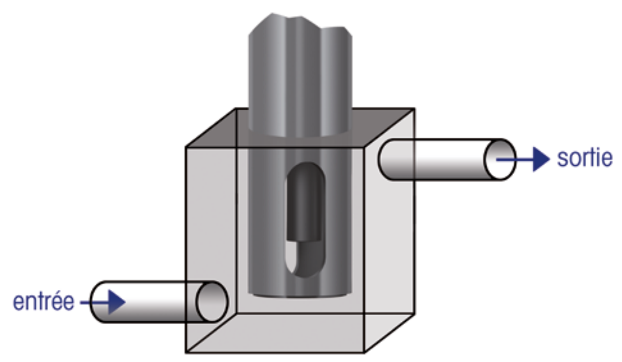


Figure 12 : Schéma d'une cellule à circulation

La contamination d'un échantillon à l'autre ou d'un étalon à un échantillon peut aboutir à des mesures erronées. Un rinçage entre chaque mesure permet d'éviter cette contamination. Pour diminuer le volume d'échantillon ou de solution étalon gaspillé à ces fins, la cellule et les tuyaux peuvent être rincés à l'eau désionisée entre chaque mesure. Les étapes suivantes sont recommandées :

1. Rincez abondamment à l'eau désionisée (débit élevé recommandé).
2. Rincez avec l'échantillon ou l'étalon.
3. Mesurez l'échantillon ou calibrez avec l'étalon.
4. Recommencez au point 1.

METTLER TOLEDO propose des solutions étalons certifiées ayant une conductivité de 10 µS/cm et moins. Ces étalons sont conçus uniquement pour vérifier des mesures de faible conductivité, car toute manipulation sans précaution aura immédiatement une incidence sur

les résultats obtenus. Pour une meilleure précision lors des étalonnages à faible conductivité, utilisez l'étalon de 84 µS/cm. La linéarité constante des systèmes de mesure METTLER TOLEDO entre 84 µS/cm et les faibles valeurs de conductivité assure une précision bien supérieure à celle généralement obtenue avec des solutions étalons de conductivité inférieure à 84 µS/cm.

3.5 Maintenance et conservation

Les capteurs de conductivité nécessitent peu d'entretien ; seuls quelques points doivent être pris en compte. Le plus important est de veiller à ce que la cellule soit propre. La sonde doit être rincée à l'eau désionisée après chaque mesure. Si le capteur a été en contact avec un échantillon non miscible à l'eau, il doit être nettoyé avec un solvant miscible dans l'eau, comme l'éthanol ou l'acétone, puis rincé soigneusement à l'eau désionisée. Si des solides se sont accumulés à l'intérieur de la cellule de mesure, éliminez-les délicatement à l'aide d'un coton-tige imbibé de détergent, puis rincez l'électrode à l'eau désionisée (attention : ne jamais nettoyer mécaniquement des électrodes à pôles platinés, car cela pourrait les endommager).

Les électrodes de conductivité nettoyées doivent être conservées dans les conditions suivantes :
Conservation à court terme (< 1 jour) : à sec ou dans l'eau désionisée.
Conservation à long terme (> 1 jour) : à sec.
Assurez-vous que les connectiques sont à l'abri de l'humidité et la saleté.

Contrairement à d'autres électrodes électrochimiques comme les électrodes de pH, les électrodes de conductivité ne vieillissent pas. Par conséquent, la durée de vie d'un capteur de conductivité dépend entièrement de sa manipulation. Les trois points suivants doivent toujours être pris en compte :

1. Pour ne pas risquer d'endommager le conductimètre par une décharge d'électricité statique, évitez de toucher la cellule de mesure du capteur. Débrancher systématiquement le capteur du conductimètre avant de le nettoyer.
2. N'utilisez pas de produits chimiques ou de matériaux abrasifs pour le nettoyage.
3. N'utilisez pas le capteur en dehors de la plage de température recommandée. Celui-ci risquerait d'être endommagé de manière irréversible.

3.6 Applications spécifiques

3.6.1 TDS

Les solides dissous totaux (TDS) correspondent au poids total des solides (cations, anions et substances dissoutes non dissociées) dans un litre d'eau (mg/L). Ce paramètre est souvent utilisé pour l'analyse de l'eau dans différents domaines, comme l'industrie du papier, les tours de refroidissement, les chaudières industrielles et les essais environnementaux.

La méthode classique pour déterminer le TDS est une méthode gravimétrique. Un volume défini d'un échantillon est évaporé sous strictes conditions de laboratoire jusqu'à dessèchement complet et le résidu est pesé. C'est en général la meilleure méthode, mais le procédé est très long.

La conductivité offre une alternative plus rapide et plus facile pour déterminer le TDS. La mesure de la conductivité peut être convertie en TDS en multipliant par un facteur TDS. Pour obtenir des résultats fiables, deux points importants doivent être pris en compte :

- Seuls des solides qui produisent des ions lorsqu'ils sont dissous dans l'eau permettent la conductivité. Les solides qui ne donnent pas naissance à des ions n'ont aucune influence sur la conductivité, mais influencent la vraie valeur TDS d'une solution. À titre d'illustration, imaginons deux tasses de café, l'une avec sucre, l'autre sans sucre. Toutes deux ont une conductivité similaire, mais le TDS du café avec sucre est environ 500 fois plus élevé.
- Un poids égal de solides ioniques différents aboutit à des valeurs de conductivité différentes.

Sel	**Équivalent de conductivité**	**Facteur TDS**
NaCl	1 mg/L TDS = 2,04 µS/cm	0,49
Na_2SO_4	1 mg/L TDS = 1,49 µS/cm	0,67
$CaSO_4$	1 mg/L TDS = 1,36 µS/cm	0,74
$NaHCO_3$	1 mg/L TDS = 1,06 µS/cm	0,91

Tableau 8 : Équivalent de conductivité et facteur TDS de différents sels

Ces deux raisons font qu'il n'est possible d'obtenir des mesures TDS fiables avec un conductimètre que si la majeure partie des solides dissous est ionique. Cela vaut pour l'eau naturelle et l'eau traitée. En outre, les mesures TDS sont précises tant que la composition des échantillons ne varie que très légèrement.

L'étape la plus difficile d'une mesure TDS avec un conductimètre est de définir le facteur TDS utilisé. Il existe différentes approches pour ce faire :

- Effectuer un étalonnage en utilisant un étalon de TDS connu ou un échantillon dont le facteur TDS a été déterminé par gravimétrie. Le facteur TDS est calculé comme suit :

$$facteur\ TDS : \frac{TDS}{\kappa_{25°C}} \qquad (11)$$

La conductivité mesurée (en µS/cm) est corrigée à 25 °C en utilisant un mode de correction de température.

- Supposer que la conductivité est due à un seul sel. En général, un facteur de conversion basé sur l'équivalent de conductivité du chlorure de potassium (KCl) ou du chlorure de sodium (NaCl) est utilisé pour calculer le TDS (voir l'annexe 6.3).
- Le facteur TDS de l'eau naturelle se situe normalement entre 0,55 et 0,70. Un facteur TDS de 0,65 est souvent utilisé pour ces échantillons.

Les mesures de TDS s'effectuent de la même façon que les mesures de conductivité. Le conductimètre corrige la mesure à la température de référence d'après le mode de correction de température sélectionné. Ensuite, le conductimètre calcule le TDS selon la formule suivante :

$$TDS\,(mg/L) = facteur\ TDS \times \kappa_{25°C} \qquad (12)$$

Le facteur TDS est une source supplémentaire d'erreur. Par conséquent, l'erreur de détermination du TDS est supérieure à celle d'une mesure de conductivité. En règle générale, l'erreur est inférieure à 15 %.

3.6.2 Mesures de concentration

Dans les solutions binaires (un électrolyte et de l'eau), la conductivité peut servir à mesurer la concentration en électrolyte, car la conductivité est directement proportionnelle à la concentration. Chaque électrolyte possède une courbe de conductivité unique (voir la figure 13). Pour la plupart des électrolytes, la courbe de conductivité atteint une valeur maximale, puis sa pente s'inverse. La conductivité peut être mesurée sur la partie croissante ou décroissante de la courbe. La conductivité ne peut pas servir à mesurer la concentration dans la région proche du pic de la courbe, car deux valeurs de concentration différentes ont la même conductivité.

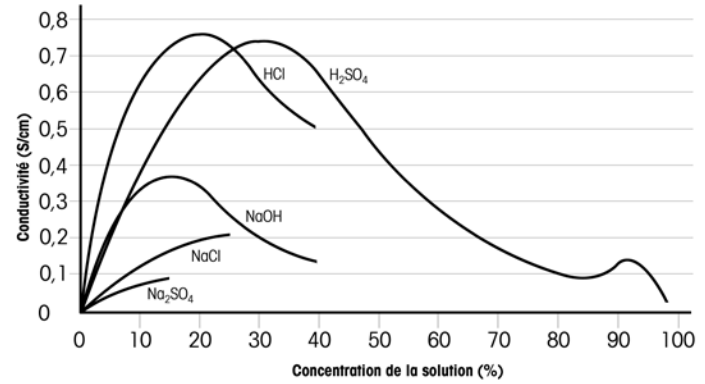


Figure 13 : Courbes de la conductivité en fonction de la concentration pour différents électrolytes

Pour les mesures de concentration, la conductivité de la solution en fonction de la concentration de l'électrolyte d'intérêt doit être connue. Ces données peuvent provenir de la littérature ou de mesures effectuées en laboratoire. Il est recommandé de travailler à température constante pour l'étalonnage et la mesure car la forme de la courbe varie avec la température. Il doit se produire un changement mesurable de conductivité sur la plage de concentration et la conductivité doit être croissante puis décroissante sur l'intervalle (voir la figure 14). Chaque zone mesurable nécessite une détermination distincte de la pente et l'ordonnée à l'origine.

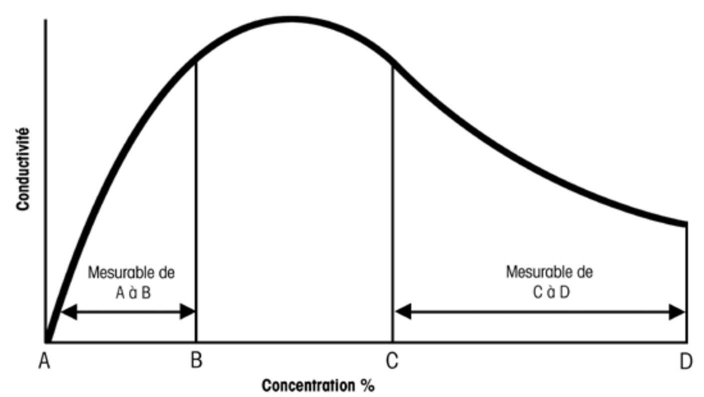


Figure 14 : Courbe de la conductivité en fonction de la concentration avec zones mesurables (NaOH)

Dans ce guide, seul l'étalonnage en deux points est décrit. La première étape consiste à mesurer la conductivité des deux solutions étalons de concentration connue. Ensuite, la pente (équation 13) et l'ordonnée à l'origine (équation 14) de la courbe d'étalonnage sont calculées en utilisant les équations suivantes :

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \qquad (13)$$

$$b = y_1 - m \times x_1 \qquad (14)$$

m pente
y_1, y_2 conductivité des étalons 1 et 2
x_1, x_2 concentration des étalons 1 et 2
b ordonnée à l'origine

Dans une deuxième étape, la conductivité de l'échantillon est mesurée, puis la concentration est calculée d'après l'équation suivante :

$$x = \frac{(y - b)}{m} \qquad (15)$$

y conductivité de l'échantillon
x concentration de l'échantillon

3.6.3 Salinité La salinité (S) est une mesure sans unité correspondant au poids des sels dissous dans l'eau de mer. Il existe différentes définitions de la salinité. Normalement, la définition de l'UNESCO de 1978 est utilisée. Même si la salinité est un nombre sans dimension, on utilise souvent l'unité psu (practical salinity unit). La salinité est calculée à partir d'une relation empirique entre un échantillon d'eau de mer et une solution de KCl (32,4356 g/kg) à une température de 15 °C et une pression atmosphérique normale. Lorsque le rapport entre les deux mesures de conductivité est de 1, alors la salinité vaut exactement 35. En d'autres termes, 1 psu équivaut approximativement à une teneur en sel de 1 g/L.

La formule est assez complexe (équation 16), mais tous les calculs sont effectués par le conductimètre lui-même. Lorsque le mode salinité du conductimètre est sélectionné, les mesures sont effectuées en tant que mesure de conductivité.

$$S = \sum_{j=0}^{5} a_j R_T^{j/2} - \frac{(T-15)}{1+k(T-15)} \sum_{j=0}^{5} b_j R_T^{j/2} \qquad (16)$$

$$R_T = \frac{R_{\text{échantillon}}(T)}{R_{KCl}(T)}$$

a_0 = 0,0080	b_0 = 0,0005	k = 0,00162
a_1 = -0,1692	b_1 = -0,0056	
a_2 = 25,3851	b_2 = -0,0066	
a_3 = 14,0941	b_3 = -0,0375	
a_4 = -7,0261	b_4 = 0,0636	
a_5 = 2,7081	b_5 = -0,0144	

Parfois, l'ancienne définition, l'échelle de l'eau de mer naturelle (UNESCO, 1966b), est encore utilisée. La valeur S_{ppt} de la salinité d'un échantillon en ppt (parties par millier) se calcule en utilisant la formule suivante à une température de T = 15 °C et sous une pression atmosphérique normale :

$$S_{ppt} = -0.08996 + 28.2929729R + 12.80832R^2 - 10.67869R^3 + 5.98624R^4 - 1.32311R^5 \quad (17)$$

R = $\kappa_{échantillon}/\kappa$ et T = 15 °C
$\kappa_{échantillon}$ = conductivité de l'échantillon
κ = 42,914 mS/cm (norme de conductivité de l'eau de mer de Copenhague)

Si la conductivité n'est pas mesurée à 15 °C, l'équation 18 peut être appliquée à une température T comprise entre 10 °C et 31 °C :

$$R = R_T + 10^{-5} R_T (R_T - 1)(T - 15)(96.7 - 72.0R_T + 37.3R_T{}^2 - (0.63 + 0.21R_T{}^2)(T - 15)) \quad (18)$$

RT = $\kappa_{échantillon}$ (T) / κ (T)

3.6.4 Eau ultrapure

L'eau est la matière première la plus fréquemment utilisée dans la production de produits pharmaceutiques. Pour l'utilisation de l'eau, les pharmacopées prescrivent plusieurs spécifications de qualité, auxquelles les fabricants de produits pharmaceutiques doivent démontrer leur conformité. La conductivité est l'un des principaux paramètres, qui permet de surveiller toutes les impuretés ioniques. Selon le pays et la qualité de l'eau requise, les spécifications varient légèrement.

Les principales pharmacopées sont :

Pharmacopée des États-Unis :	USP
Pharmacopée européenne :	EP
Pharmacopée japonaise :	JP
Pharmacopée chinoise :	ChP
Pharmacopée indienne :	IP

Au fil des ans, une harmonisation des spécifications a été partiellement adoptée, mais il subsiste des différences. Le tableau 10 présente une vue d'ensemble des spécifications de conductivité pour deux qualités d'eau différentes.

Conductivité (µS/cm à 25 °C)	**USP**	**EP**	**JP**	**ChP**	**IP**
Eau purifiée	1,3 µS/cm (3 étapes)	5,1 µS/cm (1 étapes)	en ligne : 1,3 µS/cm hors ligne : 2,1 µS/cm	5,1 µS/cm (1 étapes)	1,3 µS/cm (3 étapes)
Eau pour injection	1,3 µS/cm (3 étapes)	1,3 µS/cm (3 étapes)	en ligne : 1,3 µS/cm hors ligne : 2,1 µS/cm	1,3 µS/cm (3 étapes)	1,3 µS/cm (3 étapes)

Tableau 10 : Vue d'ensemble des limites de conductivité auxquelles différentes pharmacopées font référence

Exigences pour le conductimètre	
Spécification	Exigences USP, EP, JP, ChP et IP
Capteur de conductivité et précision de la constante de cellule	La constante de cellule doit être connue à ± 2 %. Vérification par : - Méthode directe : En utilisant une solution de conductivité connue (étalon de conductivité certifié). - Méthode indirecte : Comparaison avec une cellule dont la constante de cellule est connue ou certifiée.
Matériau de l'électrode	Matériau adapté
Étalonnage du conductimètre	La cellule de conductivité est remplacée par une résistance conforme aux normes NIST (ou autorité nationale équivalente). La mesure doit être précise à ± 0,1 % de la valeur déclarée.
Résolution de l'instrument	0,1 µS/cm
Précision de l'instrument (à 1,3 µS/cm)	0,1 µS/cm
Compensation de température	Néant
Précision de température	± 2 °C

Tableau 11 : Exigences pour le conductimètre

Le test le plus répandu est la méthode en trois étapes conformément à USP <645 >, qui est décrite en détail à la section suivante.

Méthode en trois étapes selon USP <645 >

Cette méthode comporte trois étapes de mesure différentes. Le test s'arrête à la première étape réussie. Si les trois étapes échouent, l'eau ne répond pas aux critères. Le tableau 11 énumère les exigences générales pour le conductimètre.

IMPORTANT : Désactivez la correction de température.

Étape 1
Mesurez la température et la conductivité sans compensation de température. La mesure peut être effectuée en ligne (avec une cellule à circulation) ou hors ligne (avec un flacon d'échantillon). Arrondissez la température à la valeur inférieure la plus proche par intervalle de 5 °C. Recherchez la limite de conductivité de l'étape 1 pour cette température (voir le tableau 12). Si la conductivité mesurée n'est pas supérieure à la limite indiquée dans le tableau, l'eau répond aux critères USP <645 >. Si la conductivité est supérieure à la valeur du tableau, poursuivez à l'étape 2.

USP <645> : critères à l'étape 1 Pour les mesures de conductivité sans compensation de température			
Température (°C)	Conductivité maximale (µS/cm)	Température (°C)	Conductivité maximale (µS/cm)
0	0,6	55	2,1
5	0,8	60	2,2
10	0,9	65	2,4
15	1,0	70	2,5
20	1,1	75	2,7
25	1,3	80	2,7
30	1,4	85	2,7
35	1,5	90	2,7
40	1,7	95	2,9
45	1,8	100	3,1
50	1,9		

Tableau 12 : Limites de conductivité maximales à l'étape 1

Étape 2

Ajustez la température de l'échantillon à 25 ± 1 °C et agitez jusqu'à ce que la conductivité cesse d'augmenter et soit en équilibre à l'air ambiant. La mesure ne doit pas dépasser 2,1 µS/cm.

Étape 3

Ajoutez une solution de KCl saturée (0,3 mL/100 mL) à l'échantillon de l'étape 2 et mesurez la valeur du pH. La mesure de la conductivité de l'étape 2 ne doit pas dépasser la conductivité admissible à cette valeur de pH (voir le tableau 13).

USP <645> : critères de pH et de conductivité à l'étape 3	
pH	Conductivité maximale (µS/cm)
5,0	4,7
5,1	4,1
5,2	3,6
5,3	3,3
5,4	3,0
5,5	2,8
5,6	2,6
5,7	2,5
5,8	2,4
5,9	2,4
6,0	2,4
6,1	2,4
6,2	2,5
6,3	2,4
6,4	2,3
6,5	2,2
6,6	2,1
6,7	2,6
6,8	3,1
6,9	3,8
7,0	4,6

Tableau 13 : Limites de conductivité maximales à l'étape 3

3.6.5 Résistivité

Dans le cas des mesures de faible conductivité comme le contrôle de l'eau ultrapure ou des solvants organiques, parfois la résistivité est préférable à une valeur de conductivité. La résistivité est l'inverse de la conductivité (équation 19). L'eau pure a une conductivité de 0,055 µS/cm, ce qui correspond à une résistivité de 18,18 MΩ·cm.

$$\rho = \frac{1}{\kappa} \qquad (19)$$

ρ = résistivité [MΩ·cm]

3.6.6 Cendres conductimétriques

La teneur en cendres est un paramètre de qualité important pour le sucre et ses précurseurs afin de quantifier les impuretés inorganiques. Après incinération à 550 °C de produits contenant du sucre, le résidu solide est pesé pour calculer la teneur en cendres. Comme pour les mesures de TDS, la conductivité offre une alternative beaucoup plus rapide pour estimer la teneur en cendres. Si la teneur en cendres est déterminée par conductivité, on parle alors de cendres conductimétriques. La Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyse du sucre (ICUMSA) a défini deux normes pour la détermination des cendres conductimétriques. Une certaine quantité de l'échantillon de sucre est dissoute dans une quantité déterminée d'eau désionisée ayant une conductivité connue. Ensuite, la conductivité de la solution est mesurée. La température de la solution doit être comprise entre 15 °C et 25 °C. SevenExcellence et SevenCompact offrent un mode cendres conductimétriques spécial, qui communique directement le résultat en pourcentage. Avec d'autres conductimètres, le résultat peut être calculé d'après les formules suivantes :

- ICUMSA GS2/3-17 pour les produits du sucre raffiné :
  Dissoudre 28 g de l'échantillon dans 100 g d'eau désionisée ayant une conductivité connue. La teneur en cendres conductimétriques se calcule en utilisant la formule suivante :

$$\%(m/m) = 0.006 \times \left(\frac{\kappa_1}{1 + 0.026 \times (T - 20)} \right) - 0.35 \times \left(\frac{\kappa_2}{1 + 0.026 \times (T - 20)} \right) \times K \qquad (20)$$

- ICUMSA GS 1/3/4/7-13 pour le sucre brut, la cassonade, le jus, le sirop et la mélasse :
  Dissoudre 5 g de l'échantillon dans 100 mL d'eau désionisée ayant une conductivité connue. La teneur en cendres conductimétriques se calcule en utilisant la formule suivante :

$$\%(m/V) = 0.0018 \times \left(\frac{\kappa_1}{1 + 0.023 \times (T - 20)} \right) - \left(\frac{\kappa_2}{1 + 0.023 \times (T - 20)} \right) \times K \qquad (21)$$

κ_1 : conductivité de la solution en µS/cm
κ_2 : conductivité de l'eau désionisée utilisée en µS/cm
T : température en °C (doit être comprise entre 15 °C et 25 °C)
K : constante de cellule

3.6.7 Bioéthanol

Le bioéthanol peut contenir des impuretés ioniques à l'état de traces. Ces impuretés augmentent le risque de corrosion, ce qui peut entraîner des dommages au moteur quand le bioéthanol est utilisé comme carburant ou entre dans la composition d'un mélange de carburants. La conductivité est un paramètre de sommation non spécifique qui se rapporte à la concentration et la mobilité des ions dans une solution. Plus le niveau de conductivité est élevé, plus la teneur en ions corrosifs présents dans le carburant est élevée. Le matériel nécessaire pour effectuer cette détermination est bon marché et simple à utiliser, même sur site. Par conséquent, la conductivité est un indicateur clé de la qualité globale du bioéthanol.

Une norme importante pour les mesures de conductivité du bioéthanol est NBR 10547 (Détermination de la conductivité électrique de l'éthanol carburant), qui a été définie par l'Association brésilienne des normes techniques (ABNT). Pour mesurer la conductivité selon cette norme, les points suivants doivent être pris en compte :

Matériel :

- Conductimètre ayant une résolution minimale de 1 µS/m (0,01 µS/cm).
- Cellule de conductivité en platine ayant une constante de cellule de 0,10 ± 0,02 cm^{-1} et comprenant une sonde de température intégrée ou externe d'une résolution de 0,1 °C.
- Thermostat pour ajuster la température de l'échantillon à 25 ± 0,1 °C.
- Étalon de conductivité certifié d'une conductivité de 500 µS/m (5 µS/cm) ou moins.
- Récipient à échantillon en verre, plastique ou acier inoxydable.

Étalonnage :

Pour l'étalonnage, le mode de correction de température du conductimètre doit être désactivé. La température de l'échantillon étalon est ajustée à 25 °C avec le thermostat. Agitez doucement pour atteindre l'équilibre de température. Arrêtez l'agitation et attendez deux minutes avant de prendre la mesure de conductivité. La température de l'échantillon doit être de 25 ± 0,5 °C. La constante de la cellule correspondante doit être comprise entre 0,08 et 0,12 cm^{-1}.

Mesure :

Pour la mesure, il y a deux possibilités :

- Ajuster la température de l'échantillon à 25 ± 0,5 °C.
- Utiliser le mode de correction de température linéaire avec un coefficient de correction de température de 2,2 %/°C.

Agitez doucement l'échantillon pour uniformiser la température. Arrêtez l'agitation et attendez deux minutes avant de prendre la mesure de conductivité. Pour satisfaire les spécifications, le résultat ne doit pas être supérieur ou égal à 500 µS/m (5 µS/cm).

4 Foire aux questions

Comment choisir le bon capteur ?
Pour choisir le bon capteur, vous devez prêter attention à trois critères.

1. Stabilité chimique : il ne doit se produire aucune réaction chimique entre le matériau du capteur et l'échantillon.
2. Type de construction :
   capteur à 2 pôles : idéal pour les mesures de faible conductivité ;
   capteur à 4 pôles : idéal pour les mesures de conductivité moyenne à haute.
3. Constante de cellule : utilisez un capteur ayant une faible constante de cellule (0,01 à 0,1 cm^{-1}) pour les mesures de faible conductivité et un capteur ayant une constante de cellule plus élevée (0,5 à 1,0 cm^{-1}) pour les mesures de conductivité moyenne à haute.

Vous trouverez sur le site **www.electrodes.net** toutes les informations utiles sur les électrodes METTLER TOLEDO.

Quelle est la différence entre une constante de cellule nominale et certifiée ?
La constante de la cellule peut varier grandement en raison du processus de production. La constante de cellule nominale a une précision de ± 20 % seulement et vous aide à choisir la bonne électrode. Elle est trop imprécise et ne doit pas être utilisée pour les mesures de conductivité. Les capteurs livrés avec une constante de cellule nominale doivent d'abord être étalonnés.

Les constantes de cellule certifiées sont déterminées à l'issue de la fabrication, directement en usine, conformément aux normes ASTM et NIST. Avec une incertitude maximale de ± 2 %, elles sont suffisamment précises et peuvent être utilisées pour les mesures de conductivité. La valeur certifiée de la constante de la cellule est indiquée sur le certificat de qualité, imprimée sur le câble de l'électrode, et mémorisée dans la puce d'une électrode ISM.

Quand dois-je effectuer un étalonnage ou une vérification ?
Si la valeur exacte de la constante de cellule n'est pas connue, alors un étalonnage doit être effectué. Lorsque la valeur exacte de la constante de cellule est connue, alors une vérification est suffisante. C'est le cas des capteurs ayant une constante de cellule certifiée ou des capteurs qui ont été étalonnés au préalable.

Quel mode de correction de température dois-je utiliser ?

Selon l'échantillon mesuré, différents modes de correction de température doivent être utilisés :

Linéaire :	Solutions de conductivité moyenne à haute (utilisez une valeur de a α adaptée)
Non linéaire :	Eau naturelle
Eau pure :	Eau ultrapure
Néant :	Échantillons avec régulation de température, ou mesures de conductivité conformément à certaines normes (par ex., USP <645>)

Faut-il agiter ou non l'échantillon lors de la mesure de la conductivité ?

Dans les solutions non agitées, la mesure peut dériver. En général, il est préférable de mesurer la conductivité dans un échantillon sous agitation. Les échantillons de faible conductivité constituent l'exception, car l'agitation peut accroître l'exposition à l'air et la contamination par le dioxyde de carbone.

IMPORTANT : Utilisez les mêmes conditions d'agitation pour l'étalonnage ou la vérification et la mesure.

Comment nettoyer une électrode de conductivité ?

L'électrode doit être rincée après chaque mesure à l'eau désionisée. Si l'électrode a été en contact avec un échantillon non miscible à l'eau, elle doit être nettoyée avec un solvant miscible dans l'eau, comme l'éthanol ou l'acétone, puis rincée soigneusement à l'eau désionisée. Si des solides se sont accumulés à l'intérieur de la cellule de mesure, éliminez-les délicatement à l'aide d'un coton-tige imbibé de détergent, puis rincez l'électrode à l'eau désionisée (Attention : ne jamais nettoyer mécaniquement des électrodes à pôles platinés, car cela pourrait les endommager).

Comment conserver une électrode de conductivité ?

Les électrodes de conductivité nettoyées doivent être conservées dans les conditions suivantes :

Conservation à court terme (< 1 jour) : à sec ou dans l'eau désionisée
Conservation à long terme (> 1 jour) : à sec

Quelle est la durée de vie des étalons de conductivité certifiés ?
METTLER TOLEDO garantit la qualité des solutions d'étalon non entamées pendant deux ans à compter de la date de fabrication. Les étalons dont la conductivité est inférieure à 100 µS/cm ont une durée de vie plus courte (84 µS/cm : 1 an ; 10 µS/cm : 6 mois). La date d'expiration est imprimée sur l'étiquette du produit. La période de garantie couvre jusqu'à la dernière journée du mois indiqué.

Quelle est la durée de vie en général d'un capteur ayant une constante de cellule certifiée ?
Les sondes de conductivité ne vieillissent pas de la même façon que les électrodes de pH. Leur durée de vie n'est pas limitée tant que leur cellule de mesure n'est pas dégradée par des produits chimiques, une manipulation sans précaution, des dommages mécaniques ou un encrassement. La durée de vie dépend en grande partie de l'utilisation et la manipulation de l'électrode. Un nettoyage et une conservation adéquats augmentent la durée de vie de l'électrode.

Peut-on mesurer la conductivité de solutions non aqueuses ?
Oui, c'est possible. Les substances organiques ont également des propriétés de dissociation. Les composés organiques comme le benzène, les alcools et les produits pétroliers ont généralement une très faible conductivité. Il faut reconnaître que l'augmentation de la conductivité peut indiquer un accroissement de la contamination ionique et/ou de la teneur en eau qui permet d'augmenter la dissociation. Les conductimètres METTLER TOLEDO sont conçus avant tout pour les échantillons aqueux ou les échantillons non aqueux ayant une faible teneur en eau. Avant de mesurer des échantillons non aqueux, vérifiez d'abord la résistance du matériau de l'électrode.

5 Glossaire

Anion :	Ion chargé négativement.
Cation :	Ion chargé positivement.
Cellule de mesure :	Les 2 ou 4 pôles réunis forment la cellule de mesure.
Certificat de qualité :	Certifie que tout ou partie d'un système de production répond à un niveau de qualité souhaité, dans des limites de tolérance convenues, et que la traçabilité est garantie dans le processus de production.
Conductance G [S] :	Capacité d'un matériau à conduire l'électricité. C'est l'inverse de la résistance électrique.
Conductivité κ [µS/cm] :	Conductance d'une cellule normalisée. La conductance mesurée est multipliée par la constante de cellule pour obtenir la conductivité ($\kappa = G*K$).
Constante de cellule K [cm^{-1}] :	Théorique : K = l/A ; rapport de la distance entre les électrodes (l) sur la surface effective de contact des électrodes avec l'électrolyte (A). La constante de la cellule s'utilise pour transformer la conductance en conductivité et est déterminée par étalonnage. La différence entre la valeur théorique et réelle de la constante de la cellule est due aux lignes de champ.
Courant alternatif (CA) :	Déplacement de charges électriques qui changent de sens à intervalle régulier.
Courant continu (CC) :	Déplacement de charges électriques dans un seul sens.
Effets de champ :	Partie du champ de mesure qui se situe en dehors de l'espace géométrique de la cellule de mesure. Si quelque chose interfère avec

	les lignes de champ (par ex., la paroi du bécher), la mesure est affectée.
Électrode :	Synonyme de pôle.
Électrolyte :	Solution aqueuse d'acides, de bases ou de sels, qui sont capables de conduire l'électricité.
Encrassement :	Formation d'une couche gélatineuse, de masses colloïdales ou prolifération bactérienne dans la cellule de mesure. Ces dépôts influent négativement sur la mesure de la conductivité.
Étalonnage :	Détermination empirique de la constante de la cellule en mesurant une solution étalon.
Incertitude de mesure :	Plage de valeurs possibles à l'intérieur de laquelle se trouve la valeur réelle de la mesure à une probabilité définie.
Ion :	Atome ou molécule ayant acquis une charge électrique positive (cation) ou négative (anion) après avoir perdu ou gagné des électrons.
Mode de correction de température:	Méthode utilisée pour convertir la valeur mesurée à la température de référence souhaitée selon une équation prédeterminée. Il n’est alors plus nécessaire d’ajuster la température de l’échantillon.
Polarisation :	L'application d'un courant électrique à des électrodes en solution peut entraîner une accumulation d'espèces ioniques à proximité des surfaces des électrodes. Ainsi, il en résulte une résistance de polarisation à la surface de l'électrode, ce qui peut conduire à des résultats erronés.

Pôle :	Un des 2 ou 4 pôles auxquels on applique un courant pour mesurer la conductivité. Le pôle est en contact direct avec la solution d'échantillon et constitue la cellule de mesure avec les autres pôles. Un pôle est aussi appelé une électrode.
Résistance Ω [ohm] :	Propriété d'un conducteur par laquelle il s'oppose au passage du courant à travers lui.
Résistivité ρ [MΩ·cm] :	La résistivité est l'inverse de la conductivité ($\rho = 1 / \kappa$). Les valeurs de résistivité sont parfois préférées à une valeur de conductivité dans les applications à faible conductivité, comme les mesures effectuées dans l'eau ultrapure ou les solvants organiques.
Salinité :	Concentration en minéraux solubles (essentiellement des sels de métaux alcalins ou de magnésium) dans l'eau.
Solution étalon :	Solution contenant une quantité connue précisément d'une substance ou, dans ce cas, solution de conductivité précisément connue.
TDS [mg/l] :	Les solides dissous totaux sont une mesure de la quantité de toutes les substances non volatiles dissoutes, contenues dans un liquide. Cette valeur est généralement exprimée en mg/L ou ppm.
Température de référence :	Les mesures de conductivité sont fortement dépendantes de la température. Les valeurs mesurées sont converties à une température de référence (généralement 20 °C ou 25 °C), en utilisant un mode de correction de température. Cela rend les résultats comparables.
Vérification :	Vérifie la mesure de conductivité en effectuant une mesure dans une solution étalon.

6 Annexe

6.1 Facteurs de correction de température f_{25} pour une correction non linéaire

°C	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
0	1,918	1,912	1,906	1,899	1,893	1,887	1,881	1,875	1,869	1,863
1	1,857	1,851	1,845	1,840	1,834	1,829	1,822	1,817	1,811	1,805
2	1,800	1,794	1,788	1,783	1,777	1,772	1,766	1,761	1,756	1,750
3	1,745	1,740	1,734	1,729	1,724	1,719	1,713	1,708	1,703	1,698
4	1,693	1,688	1,683	1,678	1,673	1,668	1,663	1,658	1,653	1,648
5	1,643	1,638	1,634	1,629	1,624	1,619	1,615	1,610	1,605	1,601
6	1,596	1,591	1,587	1,582	1,578	1,573	1,569	1,564	1,560	1,555
7	1,551	1,547	1,542	1,538	1,534	1,529	1,525	1,521	1,516	1,512
8	1,508	1,504	1,500	1,496	1,491	1,487	1,483	1,479	1,475	1,471
9	1,467	1,463	1,459	1,455	1,451	1,447	1,443	1,439	1,436	1,432
10	1,428	1,424	1,420	1,416	1,413	1,409	1,405	1,401	1,398	1,384
11	1,390	1,387	1,383	1,379	1,376	1,372	1,369	1,365	1,362	1,358
12	1,354	1,351	1,347	1,344	1,341	1,337	1,334	1,330	1,327	1,323
13	1,320	1,317	1,313	1,310	1,307	1,303	1,300	1,297	1,294	1,290
14	1,287	1,284	1,281	1,278	1,274	1,271	1,268	1,265	1,262	1,259
15	1,256	1,253	1,249	1,246	1,243	1,240	1,237	1,234	1,231	1,228
16	1,225	1,222	1,219	1,216	1,214	1,211	1,208	1,205	1,202	1,199
17	1,196	1,93	1,191	1,188	1,185	1,182	1,179	1,177	1,174	1,171
18	1,168	1,166	1,163	1,160	1,157	1,155	1,152	1,149	1,147	1,144
19	1,141	1,139	1,136	1,134	1,131	1,128	1,126	1,123	1,121	1,118
20	1,116	1,113	1,111	1,108	1,105	1,103	1,101	1,098	1,096	1,093
21	1,091	1,088	1,086	1,083	1,081	1,079	1,076	1,074	1,071	1,069
22	1,067	1,064	1,062	1,060	1,057	1,055	1,053	1,051	1,048	1,046
23	1,044	1,041	1,039	1,037	1,035	1,032	1,030	1,028	1,026	1,024
24	1,021	1,019	1,017	1,015	1,013	1,011	1,008	1,006	1,004	1,002
25	1,000	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,987	0,985	0,983	0,981
26	0,979	0,977	0,975	0,973	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,961
27	0,959	0,957	0,955	0,953	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942
28	0,940	0,938	0,936	0,934	0,933	0,931	0,929	0,927	0,925	0,923
29	0,921	0,920	0,918	0,916	0,914	0,912	0,911	0,909	0,907	0,905
30	0,903	0,902	0,900	0,898	0,896	0,895	0,893	0,891	0,889	0,888
31	0,886	0,884	0,883	0,881	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,871
32	0,869	0,867	0,866	0,864	0,863	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854
33	0,853	0,851	0,850	0,848	0,846	0,845	0,843	0,842	0,840	0,839
34	0,837	0,835	0,834	0,832	0,831	0,829	0,828	0,826	0,825	0,823
35	0,822	0,820	0,819	0,817	0,816	0,814	0,813	0,811	0,810	0,808

6.2 Coefficients de température (valeurs de α) pour les étalons de conductivité METTLER TOLEDO

Étalon de conductivité de 12,88 mS/cm

Température de mesure	α à $T_{Réf}$ = 25 °C	α à $T_{Réf}$ = 20 °C
5 °C	1,81 %/°C	1,97 %/°C
10 °C	1,84 %/°C	2,01 %/°C
15 °C	1,86 %/°C	2,04 %/°C
20 °C	1,88 %/°C	2,05 %/°C
25 °C	1,91 %/°C	2,07 %/°C
30 °C	1,93 %/°C	2,10 %/°C
35 °C	1,95 %/°C	2,13 %/°C

Étalon de conductivité de 1413 µS/cm

Température de mesure	α à $T_{Réf}$ = 25 °C	α à $T_{Réf}$ = 20 °C
5 °C	1,83 %/°C	1,99 %/°C
10 °C	1,85 %/°C	2,02 %/°C
15 °C	1,88 %/°C	2,05 %/°C
20 °C	1,91 %/°C	2,08 %/°C
25 °C	1,94 %/°C	2,11 %/°C
30 °C	1,97 %/°C	2,14 %/°C
35 °C	2,00 %/°C	2,18 %/°C

Étalon de conductivité de 500 µS/cm

Température de mesure	α à $T_{Réf}$ = 25 °C	α à $T_{Réf}$ = 20 °C
5 °C	1,85 %/°C	2,01 %/°C
10 °C	1,87 %/°C	2,04 %/°C
15 °C	1,94 %/°C	2,15 %/°C
20 °C	1,94 %/°C	2,15 %/°C
25 °C	1,94 %/°C	2,15 %/°C
30 °C	1,94 %/°C	2,15 %/°C
35 °C	2,05 %/°C	2,23 %/°C

Étalon de conductivité de 84 µS/cm

Température de mesure	α à $T_{Réf}$ = 25 °C	α à $T_{Réf}$ = 20 °C
5 °C	1,84 %/°C	2,00 %/°C
10 °C	1,88 %/°C	2,04 %/°C
15 °C	1,95 %/°C	2,16 %/°C
20 °C	1,95 %/°C	2,16 %/°C
25 °C	1,95 %/°C	2,16 %/°C
30 °C	1,95 %/°C	2,16 %/°C
35 °C	2,01 %/°C	2,21 %/°C

Étalon de conductivité de 10 µS/cm

Température de mesure	α à $T_{Réf}$ = 25 °C	α à $T_{Réf}$ = 20 °C
5 °C	1,94 %/°C	2,11 %/°C
10 °C	1,93 %/°C	2,08 %/°C
15 °C	2,05 %/°C	2,27 %/°C
20 °C	2,06 %/°C	2,29 %/°C
25 °C	2,06 %/°C	2,30 %/°C
30 °C	2,06 %/°C	2,30 %/°C
35 °C	2,14 %/°C	2,36 %/°C

Étalon de conductivité de 5 µS/cm

Température de mesure	α à $T_{Réf}$ = 25 °C	α à $T_{Réf}$ = 20 °C
5 °C	1,98 %/°C	2,18 %/°C
10 °C	2,04 %/°C	2,26 %/°C
15 °C	2,06 %/°C	2,30 %/°C
20 °C	2,06 %/°C	2,30 %/°C
25 °C	2,06 %/°C	2,30 %/°C
30 °C	2,06 %/°C	2,30 %/°C
35 °C	2,14 %/°C	2,36 %/°C

Étalon de conductivité de 1,3 µS/cm

Température de mesure	α à $T_{Réf}$ = 25 °C	α à $T_{Réf}$ = 20 °C
5 °C	2,42 %/°C	2,75 %/°C
10 °C	2,46 %/°C	2,81 %/°C
15 °C	2,46 %/°C	2,81 %/°C
20 °C	2,46 %/°C	2,81 %/°C
25 °C	2,23 %/°C	2,81 %/°C
30 °C	2,00 %/°C	2,54 %/°C
35 °C	2,15 %/°C	2,57 %/°C

6.3 Facteurs de conversion de la conductivité en TDS

Conductivité	TDS KCl		TDS NaCl	
à 25 °C	valeur en ppm	facteur	valeur en ppm	facteur
84 µS/cm	40,38	0,5048	38,04	0,4755
447 µS/cm	225,6	0,5047	215,5	0,4822
1413 µS/cm	744,7	0,527	702,1	0,4969
1500 µS/cm	757,1	0,5047	737,1	0,4914
8974 µS/cm	5101	0,5685	4487	0,5000
12 880 µS/cm	7447	0,5782	7230	0,5613
15 000 µS/cm	8759	0,5839	8532	0,5688
80 mS/cm	52 168	0,6521	48 384	0,6048



Mettler-Toledo AG, Analytical
CH-8603 Schwerzenbach, Suisse
Tél. : +41 22 567 53 22
Fax : +41 22 567 53 23

www.mt.com/pH
Pour plus d'informations

Sous réserve de modifications techniques

Marketing pH Lab / MarCom Analytical